

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245818

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.CI.

H01M 8/02
B01D 71/68
C08G 75/23
C08J 5/22
H01M 8/10

(21)Application number : 08-069448

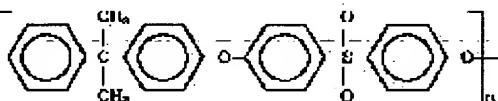
(71)Applicant : AISIN AW CO LTD
AQUEOUS RES:KK

(22)Date of filing : 29.02.1996

(72)Inventor : AZUMA RYUJI
NAGAI KENJI
KONDO MASAKO
MURASE KAZUHISA
TAKADA CHIKAYUKI**(54) ELECTROLYTE FILM FOR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte film with higher ion exchange capacity than Nafion and high mechanical strength in spite of higher ion exchange capacity than sulfonated polysulfone, and provide the manufacturing method thereof.

SOLUTION: An aromatic ring of polysulfone having a repeating unit represented by the formula is sulfonated to introduce a sulfonic acid group into the aromatic ring, and a sulfonated polysulfone solution having an ion exchange capacity from more than 1.6 milliequivalent/g resin to 3.2 milliequivalent/g resin is obtained as a film forming solution, and the sulfonated polysulfone solution obtained is applied to a substrate to form a coating film, then the coating film is heated at 40–80° C for 12 hours or longer to obtain an electrolyte film. The electrolyte film for a fuel cell has high ion exchange capacity mentioned above, and high mechanical strength of a fitting load pressure of 80kgf/cm² or higher, and high molding capability.

 $7.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(3)

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平9-245818

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 8/02			H 01 M 8/02	P
B 01 D 71/68			B 01 D 71/68	
C 08 G 75/23	NTV		C 08 G 75/23	NTV
C 08 J 5/22	CEZ		C 08 J 5/22	CEZ
H 01 M 8/10			H 01 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-69448
 (22)出願日 平成8年(1996)2月29日

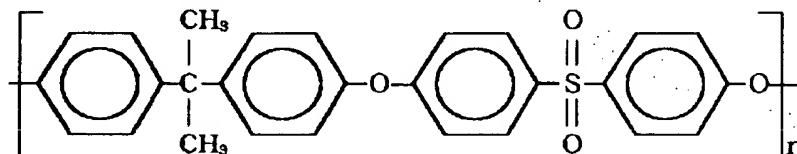
(71)出願人 000100768
 アイシン・エイ・ダブリュ株式会社
 愛知県安城市藤井町高根10番地
 (71)出願人 591261509
 株式会社エクオス・リサーチ
 東京都千代田区外神田2丁目19番12号
 (72)発明者 東 龍次
 愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ
 ン・エイ・ダブリュ株式会社内
 (72)発明者 永井 謙次
 愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ
 ン・エイ・ダブリュ株式会社内
 (74)代理人 弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用電解質膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ナフィオンよりもイオン交換容量が高いものとし、また、従来のスルホン化ポリスルホンよりも、高いイオン交換容量を持つにもかかわらず高い機械的強度を持つ燃料電池用電解質膜自体及びその製造方法を提供



で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環をスルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂のスルホン化ポリスルホンの溶液を製膜溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用し

する。

【解決手段】 本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法は、次式、

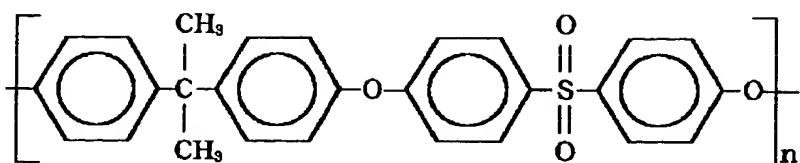
【化1】

て塗膜となし、40℃以上80℃内で、12時間以上加熱して製膜する。本発明の燃料電池用電解質膜は、上記のイオン交換容量を持ち、耐押付け加重圧が80kgf/cm²以上と機械的強度に優れ、成形加工性にも優れている。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式、

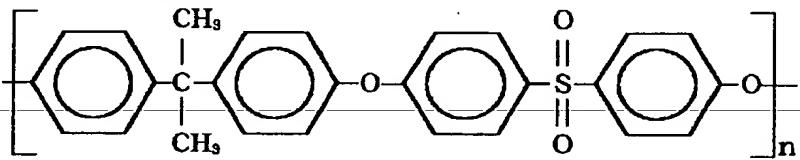


* 【化1】

で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環に
スルホン酸基が導入されることにより、イオン交換容量
が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範
囲迄の範囲となっており、耐押付け荷重圧が80kgf※

※ / cm²以上である燃料電池用電解質膜。

【請求項2】 次式、



で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環を
スルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン
交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範
囲のスルホン化ポリスルホンの溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用して
塗膜となし、40℃以上80℃以内で、12時間以上加
熱して製膜することを特徴とする燃料電池用電解質膜の
製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリスルホンの芳
香環にスルホン酸基を導入してイオン交換容量が1.6
ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂と高い
イオン交換容量を持ち、しかも機械的強度及び成形加工
性の優れた燃料電池用電解質膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料電池用電解質の一例として知
られている高分子固体電解質膜は、燃料電池の小型化に
利用可能なことから、小型動力源としての燃料電池、特に、電気自動車用の動力源としてその適用が期待されて
いる。現在、燃料電池用の高分子固体電解質膜として一
般的に使用されるものには、ナフィオン膜（商品名：米
国デュポン社製）があり、イオン交換容量が0.91ミ
リ当量/g樹脂と比較的高い値を持ち、高い機械的強度
を有することが知られている。

【0003】しかしながら、高性能な動力源として燃料
電池を使用するには、イオン交換容量をさらに増大させ
ることが必要とされており、前記ナフィオン膜は満足さ
れるものではない。また、前記ナフィオン膜は、現在、
14万円/m²と高価であり、燃料電池の電解質膜として採用するには、コストの低減が必要とされている。前
記ナフィオン膜は、単電池の製造中、或いはスタック組
立て中に押付け荷重圧を負荷する際に、或いは燃料電池

の運転中に破損する危険性が高いという問題があった。

【0004】一方、ポリスルホンをスルホン化してなる
スルホン化ポリスルホンが限外濾過膜或いは逆浸透膜と
して適用可能であるという報告がなされている（例え
ば、特開昭50-99973号公報、特開昭51-14
6739号公報、特開昭61-4505号公報等）。これら
のスルホン化ポリスルホンは、製膜時に硝酸リチウム
を添加して気孔度を高めて限外濾過膜、逆浸透膜とし
たものであり、イオン交換容量を高めると、機械的強度
が劣るようになり、それと同時に製膜性が悪くなり、イ
オン交換容量が2.0ミリ当量/g樹脂以上では、水溶
性となることが報告されている（例えば、特開平1-2
15348号公報）。したがって、イオン交換容量の高
いスルホン化ポリスルホンは、その製膜性が悪いことか
ら、膜として使用する場合には、せいぜいイオン交換容
量が、1ミリ等量/g樹脂以下で使用されているのが実
情である。また、限外濾過膜及び逆浸透膜は、多孔質化
処理がなされているため、膜の抵抗値が高く、燃料電池
用電解質膜には適さない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的
は、ナフィオンよりもイオン交換容量が高いものとし、
また、従来知られているスルホン化ポリスルホンより

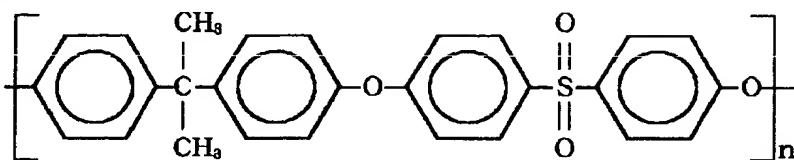
も、高いイオン交換容量を持ち、且つその高いイオン交
換容量にもかかわらず、高い機械的強度及び成形加工性
を持つ、燃料電池に好適な電解質膜自体及びその製造方
法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記した問題点の改良に
ついて鋭意検討した結果、燃料電池に適合する、機械的
強度、さらに耐薬品性及び耐熱性に優れた性質を考慮
し、エンジニアリングプラスチック系重合体である特定
の構造の芳香族系重合体に着目し、スルホン化の程度を
従来のものよりも高めて燃料電池用電解質膜に適した高

いイオン交換容量を付加し、従来のスルホン化ポリスルホン材料では製膜されていなかった高いイオン交換容量の領域でも製膜可能な製造条件を見出し、しかも高い機械的強度及び成形加工性を達成することができる燃料電池用電解質膜を見出した。

* 【0007】即ち、本発明の燃料電池用電解質膜は、次式(1)、
【0008】
【化3】



式(1)

【0009】で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環にスルホン酸基が導入されることにより、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲となっており、耐押付け荷重圧が80kgf/cm²以上であることを特徴とする。

【0010】また、本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法は、上記式(1)で示される繰り返し単位を持つポリスルホンの芳香環をスルホン化して芳香環にスルホン酸基を導入し、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲のスルホン化ポリスルホンの溶液とし、該スルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用して塗膜となし、40℃以上80℃以内で、12時間以上加熱して製膜することを特徴とする。

【0011】なお、上記のイオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂迄の範囲である場合は、前記式(1)の繰り返し単位において、異なる芳香環に2個のスルホン酸基が導入された構成単位が含まれていることを意味する。

【0012】上記式(1)で示されるポリスルホンをスルホン化した場合の燃料電池用電解質膜のイオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂未満である場合には、膜抵抗が著しく高くなり、PEMFC用の電解質膜の用途として不向きとなる。また、その燃料電池用電解質膜のイオン交換容量が3.2を越えるようになると、吸水率が過剰となって、水性媒体を含む液体を処理するPEMFC用の電解質膜として不適当であるばかりか、製膜性に劣り、製膜するためには硬化剤を混入させる必要があり、その結果、電解質膜のイオン交換容量の低下を招き、高いイオン交換容量を達成できることになる。

【0013】本発明は上記に示した製造方法を採用することにより、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂となり、硬化剤を添加しないでも製膜することができ、耐押付け荷重圧が80kgf/cm²以上を有し機械的強度の優れ、しかも成形加工性に優れた燃料電池用電解質膜とができる。

【0014】本発明により得られた燃料電池用電解質膜は、従来の燃料電池用電解質膜(例えばナフィオン膜1.5等の0.91ミリ当量/g)に比べて高いイオン交

換容量と高い機械的強度を同時に有し、しかも、従来のポリスルホンのスルホン化物に比べて高いイオン交換容量と高い機械的強度を同時に有する。

【0015】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、ポリスルホンをスルホン化する方法には、スルホン化剤に対して安定で、ポリスルホンを溶解する溶剤で溶解し、液状で反応させることが好ましい。ポリスルホン溶液をスルホン化剤に対して反応させるには、ポリスルホンの当量が少ない場合、例えば、0.8当量程度では、常温で約30分間程度攪拌して得られた反応液より、スルホン化ポリスルホンを精製分離することができ、また、ポリスルホンの当量が多い場合、例えば、1.0当量程度では、スルホン化剤と混合した後、30℃程度の湯煎にて2時間程度攪拌した後、さらに室温で12時間程度攪拌することによりスルホン化ポリスルホン溶液を得、この溶液からスルホン化ポリスルホンを精製分離することができる。

【0016】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、イオン交換容量が1.6ミリ当量/g樹脂を越え3.2ミリ当量/g樹脂のスルホン化ポリスルホンの溶液を基材に適用したもので40℃以上80℃以内で12時間以上加熱する理由は、加熱温度が40℃未満或いは加熱時間が12時間未満であると溶媒の蒸発が不十分で塗膜が硬化せず、耐押付け荷重圧の高い機械的強度が出ないという不都合が生ずるからであり、また、加熱温度が80℃を越えると溶媒蒸発中に多数の気孔が生じて多孔質の膜となって膜抵抗が高くなり、燃料電池用電解質膜としては不都合であるからである。

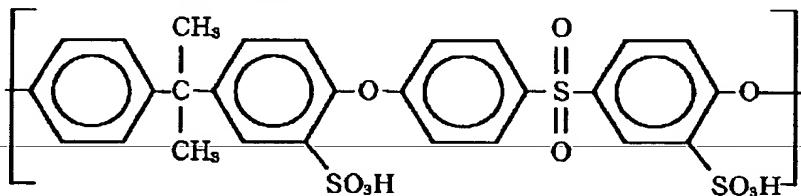
【0017】本発明の燃料電池用電解質膜の製造方法において、膜成形法としては、スルホン化ポリスルホンの溶液を流延法により成形する方法が一般的であり、多様な成形品が製造できる点から特に好ましいが、他の製膜法を使用することもできる。このスルホン化ポリスルホンを溶液にするための溶媒としては、極性溶媒が好ましく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、トリエチルホスフェート、N-メチルピロリドン等が好適に使用される。

【0018】

【実施例】ポリスルホン(略語:PSF)として帝人ア

モコエンジニアリングプラスチック社製P-1700を1, 2-ジクロロエタンに溶解して、PSF溶液を作成した。スルホン化剤として三酸化イオウ/トリエチルホスフェート(2モル/1モル)錯体を用意し、該スルホン化剤に対して、0.8当量のPSFを含むPSF溶液を1, 2-ジクロロエタン中で、常温にて30分間攪拌後、得られた反応液より、生成したスルホン化ポリスルホン(略語: S-PSF)を精製し、分離した。

【0019】得られたS-PSFについてイオン交換容量を測定したところ、2.16ミリ当量/g樹脂であつ*10



【0020】

【化4】

式(2)

【0021】前記工程において得られたS-PSFをN-メチル-2-ピロリドン溶液に溶解させて10%N-Methyl-2-pyridone solutionをキャスト溶液として調製した。得られた製膜溶液を水平なガラス板上に、400 μm厚のスペーサを用いて流延し、30℃1分間放置した後、60℃で12時間熱処理して溶媒を蒸発させて40 μm厚の水平な膜となるように成形した。次いで、ガラス板より膜を剥離することによりS-PSFの製膜を得た。

【0022】前記工程で得られた製膜を電解質膜として用い、PEMFCを構成した。このPEMFCについて、I-V特性曲線を作成し、従来例としてナフィオン115(商品名:米国デュポン社製)を使用したPEMFCのI-V特性曲線を図1に示す。その結果、本発明の燃料電池用電解質膜を使用したPEMFCは、ナフィオン115(商品名:米国デュポン社製)を使用したものに比べて高い電流密度を示した。一方、含水率について、ナフィオン115(商品名:米国デュポン社製)では49体積%であったのに対して、S-PSFでは57体積%と向上した。本実施例で得られた電解質膜を使用したPEMFCにおいて、500mA/cm²定電流発電をしたところ

*2 約90時間連続発電することができた。図2に、その累積発電時間に対する出力電圧の変化を示す。

【0023】

【発明の効果】本発明の燃料電池用電解質膜は、ナフィオンよりもイオン交換容量が高く、また、従来知られているポリスルホンのスルホン化物よりも、高いイオン交換樹脂容量を持つにもかかわらず、燃料電池用電解質膜として使用するに十分な機械的強度及び成形加工性を持つ。

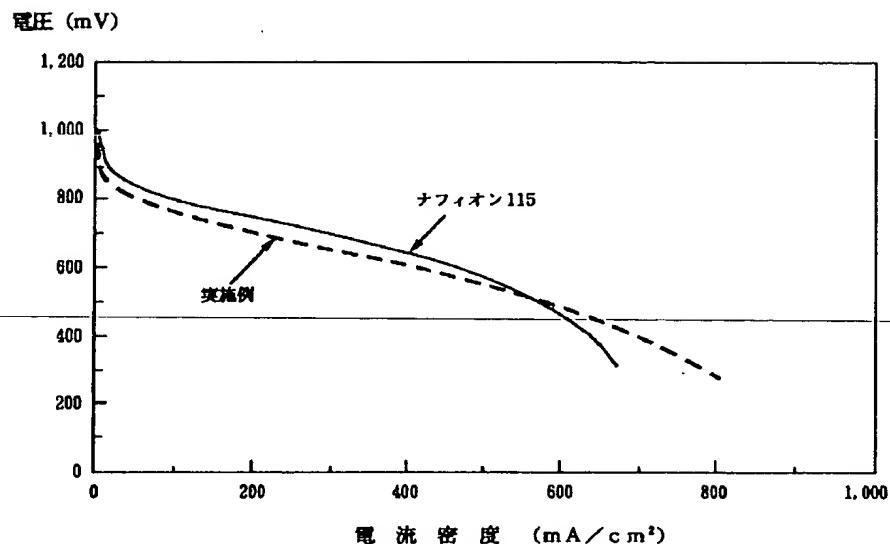
【0024】本発明の燃料電池用電解質膜は、耐酸性、耐熱性、機械的強度、成形加工性、イオン交換容量に優れているので、該燃料電池用電解質膜を用いた燃料電池は、長期間一定の出力電圧で安定的に運転することができる。

【図面の簡単な説明】

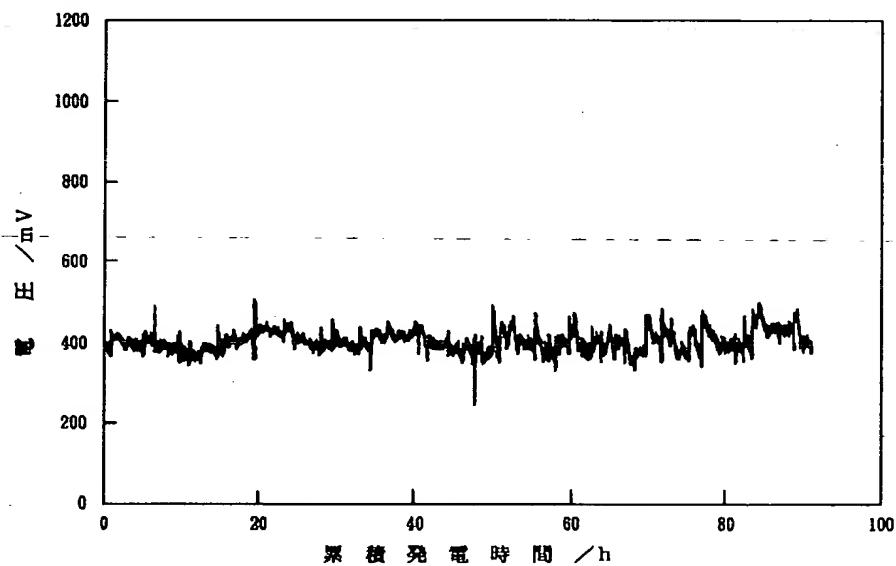
【図1】本発明の燃料電池用電解質膜を用い、PEMFCとした場合のI-V特性曲線と、従来例としてナフィオン115(商品名:米国デュポン社製)を使用した場合のI-V特性曲線を示す。

【図2】本発明の燃料電池用電解質膜を使用したPEMFCにおいて、500mA/cm²定電流発電をした場合の累積発電時間に対する電圧の変化を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 近藤 昌子

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ
ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(72) 発明者 村瀬 和久

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ
ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(72) 発明者 高田 慎之

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株
式会社エクオス・リサーチ内

THIS PAGE BLANK (USPS)